

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5356240号
(P5356240)

(45) 発行日 平成25年12月4日 (2013. 12. 4)

(24) 登録日 平成25年9月6日 (2013. 9. 6)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 10/0567 (2010. 01)

HO 1 M 10/0567

HO 1 M 10/36 (2010. 01)

HO 1 M 10/36

A

HO 1 M 10/38 (2006. 01)

HO 1 M 10/38

HO 1 M 10/058 (2010. 01)

HO 1 M 10/058

HO 1 M 10/0568 (2010. 01)

HO 1 M 10/0568

請求項の数 24 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-535631 (P2009-535631)
 (86) (22) 出願日 平成19年11月10日 (2007. 11. 10)
 (65) 公表番号 特表2010-509719 (P2010-509719A)
 (43) 公表日 平成22年3月25日 (2010. 3. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/009744
 (87) 国際公開番号 W02008/058685
 (87) 国際公開日 平成20年5月22日 (2008. 5. 22)
 審査請求日 平成22年10月5日 (2010. 10. 5)
 (31) 優先権主張番号 06023611.4
 (32) 優先日 平成18年11月14日 (2006. 11. 14)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 509129543
 フォルツ・インテレクチュアル・プロパテ
 ィ・アー・ゲー
 スイス ツューハー - 6060 ザルネン
 ホーフシュトラッセ 4
 HOFSTR. 4, CH-6060
 SARNEN, SWITZERLAND
 (74) 代理人 100107308
 弁理士 北村 修一郎
 (74) 代理人 100114959
 弁理士 山▲崎▼ 徹也
 (74) 代理人 100128901
 弁理士 東 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再充電可能な電気化学電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極（５）と、導電性塩及び二酸化硫黄を含む電解液と、正極（４）と、電池の充電中に前記負極（５）において起こる電極反応に由来する活性金属（２４）の貯蔵部とを備えた再充電可能な電気化学電池であって、

前記電池は、細孔（１４）がその内部に分散する構造形成固体材料であって、前記正極（４）における酸化還元反応中に電荷状態が変化する前記正極の活性物質（１７）を含む構造形成固体材料を有する多孔質構造（１３）を備え、

前記負極（５）における前記電極反応に由来する前記活性金属（２４）は、少なくとも一部が、金属状で沈着して貯蔵され、

前記電池の充電中に、前記負極（５）における前記電極反応に由来する前記活性金属（２４）の少なくとも一部が、前記正極（４）の活性物質（１７）を含む前記多孔質構造（１３）の細孔（１４）内に金属状で浸透して前記細孔（１４）に沈着するように、前記正極（４）の活性物質（１７）を含む前記多孔質構造（１３）が前記負極（５）の電子伝導性基板（１２）近傍に配置され、

前記負極（５）の前記基板（１２）と前記正極（４）の前記活性物質を含む前記多孔質構造（１３）との境界に、電子伝導を防ぎ、かつ、前記電池の充電中の前記負極（５）における前記電極反応に由来する前記活性金属（２４）の流れを可能とする手段を備え、

前記電池の作動状態において、前記正極（４）の前記活性物質（１７）を含む前記多孔質構造（１３）の内部表面が孔内セパレータ層（２５）で被覆されることを特徴とする電

10

20

池。

【請求項 2】

前記多孔質構造（13）における前記正極（4）の活性物質（17）の重量割合が、少なくとも50%である請求項1に記載の電池。

【請求項 3】

前記正極の活性物質（17）を含む前記多孔質構造（13）の孔隙率が、20～80%である請求項1または2に記載の電池。

【請求項 4】

前記正極の活性物質（17）を含む前記多孔質構造（13）の細孔（14）の平均径が、500 μm以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の電池。

10

【請求項 5】

前記正極の活性物質（17）を含む前記多孔質構造（13）の前記構造形成固体材料は、互いに結合した固形粒子（16）を含む請求項1～4のいずれか1項に記載の電池。

【請求項 6】

前記正極の活性物質（17）を含む前記多孔質構造（13）の前記構造形成固体材料の前記固形粒子（16）は、結合剤（19）によって互いに結合しており、前記結合剤（19）の体積分率は、前記多孔質構造（13）の全実体積の50%以下である請求項5に記載の電池。

【請求項 7】

前記正極の活性物質（17）を含む前記多孔質構造（13）の構造形成材料は前記正極（4）の前記活性物質（17）を含む固形粒子（16）を含み、前記固形粒子（16）は電子伝導性の伝導性向上材料（18）を含む請求項1に記載の電池。

20

【請求項 8】

前記正極の活性物質（17）を含む前記多孔質構造（13）が層状に形成され、層状に形成された正極の電子伝導性基板に連結されている請求項1～7のいずれか1項に記載の電池。

【請求項 9】

前記正極の基板が、開放細孔層として、特に金属発泡体層として提供され、前記正極の活性物質を含む前記多孔質構造の前記構造形成材料は、少なくとも一部が、前記開放細孔基板に浸透する請求項8に記載の電池。

30

【請求項 10】

前記孔内セパレータ層（25）の少なくとも一部は、その場で形成される請求項1～9のいずれか1項に記載の電池。

【請求項 11】

前記孔内セパレータ層（25）は、前記電解液の成分を反応物の1つとして用いる反応によって形成される請求項10に記載の電池。

【請求項 12】

前記孔内セパレータ層（25）の少なくとも一部は、電池セル（3）の初期充電前に前記正極の活性物質を含む前記多孔質構造（13）の前記内部表面をコーティングすることによって形成される請求項1～11のいずれか1項に記載の電池。

40

【請求項 13】

前記孔内セパレータ層（25）は、イオン伝導性ガラス、イオン伝導性セラミック材料またはイオン伝導性プラスチック材料から形成される請求項12に記載の電池。

【請求項 14】

前記負極（5）の前記活性金属（24）は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期系の第2亜族の金属からなる群より選択される請求項1～13のいずれか1項に記載の電池。

【請求項 15】

前記負極（5）の前記基板（12）の少なくとも一部は、前記負極の活性金属を貯蔵するのに好適な材料から形成される請求項1～14のいずれか1項に記載の電池。

50

【請求項 16】

前記正極の活性物質（17）を含む前記多孔質構造（13）の細孔（14）は、前記負極の活性金属を貯蔵するのに好適な材料（23）を含有する請求項1～15のいずれか1項に記載の電池。

【請求項 17】

前記活性金属を貯蔵するのに好適な材料は、グラファイト、層間化合物、前記負極の活性金属と合金を形成するのに好適な金属からなる群より選ばれる請求項15又は16に記載の電池。

【請求項 18】

前記正極の活性物質（17）を含む前記多孔質構造（13）は、前記負極（5）の基板との間に空洞を形成しないように前記基板に密に接触して配置され、多孔質構造（13）の内部で、前記電池充電中の前記負極における前記電極反応に由来する活性金属（24）が、金属状態で蓄積することが可能である請求項1～17のいずれか1項に記載の電池。

【請求項 19】

前記正極（4）の前記活性物質（17）は、層間化合物を含む請求項1～18のいずれか1項に記載の電池。

【請求項 20】

電池セル（3）における前記電解液（21）の体積が、前記正極の活性物質（17）を含む多孔質構造（13）の自由細孔容積の2倍以下である請求項1～19のいずれか1項に記載の電池。

【請求項 21】

前記電解液は、アルカリ金属の、ハロゲン化物、シュウ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、ヒ酸塩および没食子酸塩からなる群より選択される導電性塩を含む請求項1～20のいずれか1項に記載の電池。

【請求項 22】

前記電解液は、前記導電性塩に加えて、ハロゲン化アルカリを含む請求項1～21のいずれか1項に記載の電池。

【請求項 23】

前記電池のエネルギー密度は、 750 Wh/l を超える請求項1～22のいずれか1項に記載の電池。

【請求項 24】

前記負極（5）における前記電極反応に由来する前記活性金属（24）の少なくとも30%が、前記正極（4）の前記活性物質（17）を含む前記多孔質構造（13）の細孔（14）内に金属状態で沈着する請求項1から23のいずれか一項に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、負極と、電解液と、正極と、電池充電中の負極における電極反応に由来する活性金属の貯蔵部とを備える再充電可能な、好ましくは非水の、電気化学電池に関する。

【0002】

特に本発明は、活性金属（電池の充電・放電中に負極における電極反応によってその酸化状態が変化する）が、アルカリ金属、アルカリ土類金属または周期系の第2亜族の金属である電池に関する。活性金属は、特に好ましくはリチウムである。以下、負極の活性金属としてリチウムを例として説明するが、本発明の一般性を限定するものではない。

【0003】

本発明で用いる電解液は、好ましくは SO_2 をベースとする。「 SO_2 ベースの電解液」との表現は、添加物として低濃度で SO_2 を含む電解液だけでなく、電解液に含まれ電荷輸送に参与する導電性塩のイオンの移動度が少なくとも部分的に SO_2 に依る電解液も意味する。アルカリ金属電池の場合、アルカリ金属のテトラハロアルミン酸塩、例えば LiAlCl_4 を、導電性塩として用いるのが好ましい。 SO_2 ベースの電解液を有する再

10

20

30

40

50

充電可能なアルカリ金属電池を、「再充電可能なアルカリ金属- SO_2 電池」と称する。

【0004】

本発明はまた、他の導電性塩（例えばハロゲン化物、シュウ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、ヒ酸塩、没食子酸塩）とイオンに移動性を与える他の溶媒とを含む他の電解液を有する電池に関する。溶媒は、無機（例えば塩化スルフルルおよび塩化チオニル）であっても、有機（例えばエーテル、ケトン、炭酸塩、エステル）であっても、イオン性液体であってもよい。前記した導電性塩と溶媒との混合物の使用も可能である。

【背景技術】

【0005】

電池における重要な課題として、必要とされる安全性を満たすことが挙げられる。多くの種類の電池において、特に過度の加熱の結果、危険な状況に至ることがある。電池ハウジングが破裂したり、そうでなくとも少なくとも有害な気体または固体物質が漏出したり、あるいは火災が起こる場合もある。

【0006】

特に危険なのは、内部の極端な温度上昇によって発熱反応が増大し、これがさらなる温度上昇を引き起こしている電池である。この自己促進効果は、「熱散逸」と呼ばれている。

【0007】

電池メーカーは、充電回路および／または放電回路を電子的、機械的または化学的手段で制御して臨界温度レベル未満で電流を遮断することで、あらゆる「熱散逸」の防止を試みている。この目的を達成するために、例えば、圧力感性の機械スイッチまたは温度感性の電子スイッチを組み込んでいる。

【0008】

非結合（金属）状のリチウムの蓄積に関連するリスクを回避するために、市販されているアルカリ金属電池、特にLiイオン電池では、負極にグラファイト挿入電極を使用している。Liイオン電池において、電池充電中の負極における（電子吸収による）電極反応に由来するリチウムを、グラファイトの層状格子内に取り込んでいる。そのため一般に、通常使用中のLiイオン電池には、金属リチウムが蓄積しない。

【0009】

しかし上記方策やその他の方策が採られているにもかかわらず、安全性の問題が依然として数多く生じている。例えば内蔵リチウムイオン電池の「熱散逸」の結果、ポータブル・コンピュータの炎上が起こっている。2006年7月の刊行物によると、潜在的な安全性の問題から、2000年以来1600万個のリチウム電池がメーカーによってリコールされており、責任ある米当局（製品安全委員会）は、携帯電話の破裂または爆発によってユーザーが負傷したという報告を80件以上受けている。

【0010】

このような安全性の問題があるにもかかわらず、特に、高いセル電圧、高いエネルギー密度（単位体積あたりの静電容量）、高い比エネルギー（重量あたりの静電容量）を有するという理由から、アルカリ金属電池は実用上、非常に重要である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

このような事実を鑑みて、本発明は上記問題の解決に取り組み、非常に高い安全基準を可能にしつつ、電池、特にアルカリ金属電池の性能値（エネルギー密度、電力密度）をさらに改良するものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

この技術上の課題は、上述した種類の再充電可能な電池を用いて解決される。電池は多孔質構造を有しており、その内部には正極の活性物質が含まれている。多孔質構造は、負極における電極反応に由来する活性金属の少なくとも一部が、正極の活性物質を含む多孔

10

20

30

40

50

質構造の細孔に浸透して内部に貯蔵されるように、電子伝導性負極基板の近傍に配置される。それにより活性金属が、少なくとも部分的に金属状で沈着することによって、正極の活性物質を含む多孔質構造の孔内に貯蔵される。

【0013】

「正極の活性物質」という表現は、正極における酸化還元反応中に電荷状態が変化する電池の成分を意味する。本発明による電池において、正極の活性物質は、好ましくは内部に活性金属を取り込むことのできる層間化合物である。特に金属化合物（例えば酸化物、ハロゲン化物、リン酸塩、硫化物、カルコゲニド、セレン化物）が好適である。遷移金属Mの、特に原子番号22～28の元素の化合物が特に好適である。混合酸化物および他の混合金属化合物も好適である。コバルト酸リチウムが特に好ましい。この種の電池の放電中に、活性金属のイオンは正極活性物質内に取り込まれる。電荷の中立性から、電極において正極活性物質の電極反応が起こり、その間に電極の集電子から正極活性物質内へ電子の移転が起こる。充電中には逆の過程が起こる。正極活性物質からイオン状の活性金属（例えばリチウム）が除去され、正極活性物質から正極の集電子内へ電子の移転が起こる。

10

【0014】

電池工業技術の基本原則によると、電池内で電極間の電子伝導が生じないように、負極の活性金属と正極の活性物質とは互いに分離されている。電子伝導が内部に存在すると、電池の機能を様々な面で阻害する可能性がある。

ー 電池充電中の電氣的エネルギーから化学的エネルギーへの変換と放電時の化学的エネルギーから電氣的エネルギーへの逆変換との両方が、両方の電極におけるそれぞれの電極の活性物質と電子伝導性の集電子（基板）との間で生じる電極反応（酸化還元反応）に基づいている。電極反応に由来する電流は、外部電気回路を流れるように作られている。電池内部の負極の活性金属と正極の活性物質とが電子伝導的に接触すると短絡が形成され、電池内の電極間で電子の直接的な移転が起こる。この種の短絡が起きた結果、荷電が損失し、すなわち充電中の効率が低下し、貯蔵された電氣的エネルギーが自己放電により失われる。

20

ー 短絡によって強電流が生じ、これにより過度の発熱が生じる。その結果「熱散逸」とそれに関連した安全性の問題が起こりうる。

【0015】

必要とされる活性物質を互いに分離しておくには、通常これらの物質を空間的に分離された層に配置する。ほとんどの場合、これらの層はセパレータによって分離されている。電池工業技術における「セパレータ」の語は、電極、特に活性物質を電子伝導について絶縁するが、一方で必要とされるイオン伝導を可能にするのに適当な材料を意味するのに用いられている。セパレータは電池の総容量を2つの部分空間、すなわち正極空間と負極空間とに分割する。この2つの空間の間では、導電性塩のイオンによる電荷交換が可能であるが、荷電の電子交換は不可能である。これは例えば、部分空間が共軸で巻かれた平行な薄層状で提供される螺旋状に巻かれた形状（いわゆる「ゼリーロール」）など、電池の形状に係わらず当てはまる。

30

【0016】

米国特許出願第2003/0099884号では、電池に相互浸透電極を用いることを推奨している。この文献によると、これら電極は空間の2または3方向に延長するネットワークを形成するものであり、この構造によって電極同士が互いに貫通するものになっている。これは一般的な薄層電池と比較して、（変化しない高いエネルギー密度で）より高い電力密度を実現することを意図している。上記文献に記載の実施形態では、相互浸透電極は挿入材料、好ましくはインターカレーション材料で構成され、活性金属はその格子構造内で結合している。上記文献では、このような相互浸透構造を有しつつ完全に電極を分離するために、電極間の空間に電解液を介在させた様々な特別な手段を示唆しており、特に電極材料と電解液との互いにマッチする静電気引力および／または静電反発力を用いた手段を示唆している。これはいかなる短絡をも排除することを意図している。

40

【0017】

50

上記文献や上記リチウムイオン電池とは対照的に、本発明は、活性金属が充電過程に少なくとも部分的に金属状で（すなわち非結合状で、特に挿入材料またはインターカレーション材料内においてではなく）沈着する種類の電池に関する。WO 2003/061036はこの種の電池に言及しており、リチウムを金属状で存在させつつ必要とされる安全性を実現するために、電子伝導性の負極基板に直接接触する微多孔質構造を有する層を設けることを提案している。この層は充電過程中に沈着した活性物質を内部で制御しながら成長させる細孔径を備えている。この層は「沈着層」と称されている。沈着層は、多孔質構造内で成長する活性金属で完全に細孔を充填させることで、基本的に（細孔内で）さらなる沈着が起こる比較的狭い境界領域においてのみ活性金属が電解液に接触するように設計されている。上記文献は、所望の細孔径および孔隙率ならびに必要な安全性を得ることを目的とした、沈着層の層構造に関する様々な手段を記載している。例えば、様々な粒径の複数の材料を用いて多孔質構造を形成したり、沈着層に取り込まれる追加の塩を用いたりしている。

10

【0018】

WO 2005/031908は、上記に似た、沈着層を備える構造を開示している。この文献には、負極の沈着層と正極の活性物質により形成された層との間にはセパレータを配置する必要があると必ずしもない、という情報が更に記載されている。むしろ正極と負極との境界は、電池充電中に負極に沈着した活性金属と正極の活性物質とが接触しつつ、それらの表面で短絡反応が局所に限定して起きるように、設計されている。

20

【0019】

本発明者らは、驚くべきことに、正極の活性物質と電池充電中に沈着した負極の活性金属とが別々の（通常は層状の）電極空間に配置されているのではなく、少なくとも部分的に金属状の活性金属が、正極の活性物質を含む多孔質構造内で成長する電極の設計が可能であるのみならず、特に有利であることを発見した。この構造では、正極の多孔質構造の非常に大きな内表面（好ましくは $20 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ を超える）において、2種の活性物質が接触するので、短絡するリスクがある。

【0020】

多孔質構造は、構造形成（固体）材料とその内部に（好ましくは均質に）分散する細孔とから構成される。電池充電中に沈着したリチウムを吸収するのに好適な孔隙率を有する構造であれば、基本的にはどのような構造でも用いることができる。粒子から形成された多孔質構造が好ましく、構造形成粒子は好ましくは互いに結合して固定粒子複合構造を形成するものである。しかし原理上は、正極の活性物質を含む多孔質構造は、互いに結合していない粒子から形成されていても良い。この場合は好適な手段（例えば電池のスタンピング、プレス）によって、粒子を十分に密接にかつ恒久的に互いに接触させて必要な電子伝導率を得る。

30

【0021】

本発明の好ましい実施形態によると、伝導性を向上させる材料として電子伝導性材料を構造形成材料内に取り込むことによって、正極の活性物質を含む多孔質構造の電子伝導率が向上する。この目的に好適なのは、例えば、炭素粒子または金属粒子（例えば薄片、チップ）である。炭素が特に好ましい。さらに好ましい実施形態によると、正極の活性物質を含む多孔質構造は、構造形成粒子を金属発泡体（例えばニッケル発泡体）内に取り込むことによって形成することができる。あるいは、プレスや結合剤を用いて金属板またはエキスパンドメタル（リブメッシュ）へ固定することも可能である。

40

【0022】

正極の活性物質を含む多孔質構造は、好ましくは負極の電子伝導性基板（「集電子」とも称する）に平行に延長する層として形成される。以下、正極の活性物質を含む多孔質構造を、「多孔質正極層」とも称する。本発明による電池は、2層のみ、すなわち一般に非常に薄い負極の集電子（基板）と、比較的厚い正極層とを有することが好ましい。従って必要な電池容積は主に多孔質正極層の体積によって決定される。電池充電中に沈着した活性金属を貯蔵するために、容量を増やす必要がない。その結果、エネルギー密度が顕著に

50

増加する。本発明による電池のエネルギー密度は、好ましくは少なくとも 750 Wh/l であり、少なくとも 1000 または少なくとも 1250 Wh/l が特に好ましい。さらにより好ましい実施形態によると、本発明による電池のエネルギー密度は、少なくとも 1500 Wh/l であってもよい。

【0023】

驚くべきことに、同時に、向上した安全性が得られる。本発明によって、巨視的に実質的に均一な成分の分散が得られる。これにより、ベルトローロス製品 (Berthelot-Roth'schen Produkts、BRP) に基づく一般的な安全性の計算で仮定される条件が実際に得られる。すなわち BRP によって理論的に計算した安全度が、実際に達成される。

【0024】

BRP の計算に際しては、最適な反応性が確保されるように反応成分が均一に分散していると仮定される。成分が均一に分散しておらず、空間的に離れていると (例えば従来電池の電極層の場合)、実際の爆発性は計算された BRP により想定されるものより高くなる。 $1200 \times 10^6 \text{ kJ/m}^3$ 以上の BRP であれば、その物質は爆発性があるとされる。

【0025】

液体 SO_2 カソードを備える一次 (再充電不可能な) リチウム/二酸化リチウム系の計算 BRP 値は、例えば約 $4000 \times 10^6 \text{ kJ/m}^3$ である。従って成分が均一に混合されていたとしても爆発性がある。これに対し無機電解液 $\text{LiAlCl}_4 \times \text{SO}_2$ を含む再充電可能なりチウム/コバルト酸リチウム系では、均一に混合された場合の計算 BRP 値が、約 $200 \times 10^6 \text{ kJ/m}^3$ である。本発明によるコバルト酸リチウム電極を備える電池では実質的に低い値となるが、これは不活性の非反応性物質すなわち LiCoO_2 によって起こる Li および SO_2 成分濃度の低下に由来するものである。しかしこの効果は、濃度低下系における分散が均一であるという条件下におけるものである。これが成立するのは、本発明による電池は巨視的に均質に混合されており、計算 BRP 値が実際の爆発安全性の実質的に正確な測定値となると考えられるためである。

【0026】

本発明によると、「本質的に安全な」電池、すなわち外的な手段を追加して安全性を得る電池ではなく、物理化学的特性と内部構造の特性とによって安全性を得る電池が提供される。この点に関連する別の重要な側面として、非常に少量の電解液しか必要としないという点が挙げられる。電池内の電解液の体積は、好ましくは多孔質構造の自由細孔容積 (freien Porenvolumen) の 2 倍以下に相当する。その体積は、より好ましくは最大でも正極の多孔質構造の自由細孔容積に相当する。電池の機能、特に安全性をさらに向上するために、電解液の導電性塩に加えて、追加の塩を電池に存在させても良い。特にハロゲン化物、好ましくはフッ化物を用いることができる。追加の塩のカチオンは、導電性塩のカチオンと同一であってもよいし、異なってもよい。 Li^+ またはその他のアルカリ金属カチオンが、追加の塩のカチオンとして好ましい。追加の塩は好ましくは電解液中に含まれる。

【0027】

本発明は、非常に少量の電解液で運転可能な、国際特許出願番号 $\text{WO}00/79631 \text{ A1}$ に記載の電池と組み合わせると特に有利である。この文献には、充電した状態で活性金属、特にアルカリ金属を含む負極を備え、二酸化硫黄ベースの電解液を備え、活性金属を含み、充電中に電解液ヘイオンを放出する正極を備えた電池が記載されている。電解液は、二酸化硫黄をベースとしている。負極において自己放電反応が起き、その過程で電解液の二酸化硫黄が負極の活性金属と反応し、低溶解度の化合物が形成される。上記国際特許出願に記載の発明によると、二酸化硫黄 1 モルあたりのファラデーで計算した、電池に含まれる二酸化硫黄の電気化学電荷量は、正極に理論的に貯蔵可能な活性金属の電気化学電荷量より少ない。その結果、顕著に少ない量の電解液で電池を作動することが可能となり、同時に機能が向上する。さらなる詳細については、引用の文献を参照するものとし、ここに参照して全文を本出願に含むものとする。

10

20

30

40

50

【0028】

粒子複合構造を形成するために結合剤が多孔質構造内に存在する場合には、その体積分率は高すぎてはならない。多孔質構造の全実体積の好ましくは50%未満、より好ましくは30%未満である。結合剤の割合は、構造形成粒子間の接触部位においてのみ濃縮されるように、十分に低いものでなければならない。この理由から、結合剤の割合（構造形成粒子の全容積に対する結合剤容積の比）が20%未満あるいはさらには10%未満であることが特に好ましい。

【0029】

正極活性物質は、正極層の多孔質構造に好ましくは少なくとも50重量%の濃度で含まれる。より好ましくは多孔質構造の構造形成粒子のほとんどの割合が、すなわち少なくとも80%の割合で、正極活性物質の材料から構成される。例えば結合剤としてポリテトラフルオロエチレンが好適である。

10

【0030】

多孔質正極層の孔隙率、すなわち細孔容積と層の全容積との比は、実質的に幅があってもよい。好ましくは、多孔質正極層内の孔隙率は20~80%、より好ましくは25~75%、特に好ましくは25~50%である。最適エネルギー密度を実現するために、全細孔容積は、充電中に負極基板に沈着する活性金属の最大体積よりわずかに大きいだけでなければならない。

【0031】

多孔質正極層の細孔の平均径は実質的に幅があってもよい。活性金属がいわゆる髭結晶状または樹枝状結晶状で沈着した場合、平均細孔径はおおよそ髭結晶または樹枝状結晶の寸法でなければならない。通常、これはSO₂ベースの電解液において約1~2 μmに相当する。これより小さい値は、荷電に必要な過電圧が増加するが、原則として可能である。同様に、場合に依じてより大きな平均細孔径を用いることも可能である。好ましくは多孔質正極層の平均細孔径は、500 μm以下、好ましくは100 μm以下、特に好ましくは10 μm以下である。

20

【0032】

驚くべきことに、本発明による電池の作動時に、正極層の長期機能に干渉しかねない正極層の細孔内での短絡を、その内部表面を被覆する層によって回避できることが判明した。この層を「孔内セパレータ層」と称する。

30

【0033】

好ましくは孔内セパレータ層の少なくとも一部は、電池内（その場、in-situ）で形成される。これは特に電池充電中および／または放電中に、特に充電中に行われる。セパレータ層は、メーカーによる製造場所でその場形成されてもよいし、および／またはユーザーの元で電池の使用時にその場形成されてもよい。層形成後に除去する必要がある追加の層形成物質を導入せずに、層が形成されるのが理想である。

【0034】

電池充電中に孔内セパレータ層が形成されるようにするには、電池が充電可能になっている、すなわち組み立てられて電解液が充填されていることが（もちろん）必要である。しかし製造工程は、初期充電（この間に孔内セパレータ層が形成される）が行われる前に、完全に完了している必要はない。

40

【0035】

孔内セパレータ層の最初の形成は、電池の初期の充電サイクル中に引き起こされる。しかし孔内セパレータ層は、後の作動中にも形成または再形成されうる。これは特に、層が損傷した場合にあてはまる。孔内セパレータ層の欠けた部分は、後に続く充電サイクル中に新たに形成および／または補充される。この「修復機構」は、電池の全耐用年数に渡って維持され、恒久的に安全で機能的な電池を確保することができる。

【0036】

孔内セパレータ層として好適な被覆層を多孔質正極層の内部表面に形成する反応機構は、別の電池系でも起こりうる。好適な電池系の選択については、一般的な法則はない。し

50

かし本発明の知見を用いることで、孔内セパレータ層の所望の形成が内部で（特に電池充電中で）行われているか否かを調べるために、好適と思われる電池系を、ほとんど努力を要せずに試験することが可能である。

【0037】

なお、特に電池充電中に電池のその他の成分と反応して、孔内セパレータ層（上記したもの）の特性を有する被覆層を形成する電解液を含む電池系が好ましい。

【0038】

SO_2 を含有する電解液が特に好適である。これは電解液が必ず上で定義した「 SO_2 ベース」のものでなければならないということではない。むしろ SO_2 は、別の電解液（上で例示したもの）との混合物に低濃度で用いることができる。有機溶媒を含む電解液の混合物が特に好適である。

10

【0039】

仮に電池の作動中に孔内セパレータ層がその場で形成され（本発明の好ましい実施形態）、仮にその後さらに反応物の1つとして電解液に含まれる SO_2 が孔内セパレータ層の形成に関与する（本発明の好ましい実施形態）とすると、電池の初期作動の前、例えば初期充電の前の SO_2 濃度と、孔内セパレータ層形成後の電池作動中の SO_2 濃度とを区別する必要がある。これらを留意すると、好ましい SO_2 濃度はおおよそ下記のようになる。

a) 電池の初期充電の前：

－ SO_2 のみが溶媒である電解液の場合：導電性塩1モルあたり SO_2 が少なくとも0.5モル。

20

－ 追加成分として SO_2 を含む混合電解液の場合：導電性塩1モルあたり SO_2 が少なくとも0.1モル、好ましくは少なくとも0.5モル、特に好ましくは少なくとも1.0モル。

b) 孔内セパレータ層形成後の電池の定常作動中：導電性塩1モルあたり SO_2 が少なくとも0.1モル。

【0040】

セパレータ層形成時に SO_2 がほぼ完全に消費され、孔内セパレータ層形成後に液体の電解質が存在しなくても、原理上は電池の作動が可能である。本発明者らは電解液が必ずしも液状で存在している必要がないことを発見した。本発明においては、多くの目的を果たすには十分な電気伝導率、すなわち十分に低い電池抵抗が、ほぼ完全に固化した電解液を用いても実現することができるからである。そのような場合、電池の SO_2 含有量は非常に低くすることができ、例えば導電性塩1モルあたり SO_2 が0.1モルとすることができる。

30

【0041】

孔内セパレータ層は、電池作製時に多孔質正極層の内部表面をコーティングすることによって形成することもできる。この目的には様々な物質、例えばイオン伝導性ガラス、イオン伝導性セラミック材料、およびイオン伝導性プラスチック材料をベースとする材料が好適である。好適な材料は以下の条件を満たしている必要がある。

－ 多孔質正極層の内部表面（好ましくはさらに外部表面）に十分に薄い層の形状で適用することが可能でなければならない。

40

－ 材料は化学的に安定でなければならない。すなわち電池に存在するその他の成分に対して、また電界中で、不活性でなければならない。

【0042】

孔内セパレータ層は、様々な好適な方法によって形成および／または適用することができる。例としては下記が挙げられる。

－ 多孔質正極層の形成に用いる前に、構造形成粒子をコーティングする。

－ ガス流を用いるコーティング法（例えば、物理的気相成長法、化学的気相成長法、プラズマまたは高電流放電）。層に液体を通すことを含む方法も好適である。

－ 原子が多孔質正極層に浸透してその内部表面を被覆する、気相からコーティングを行

50

う方法、特にスパッタリング。

【0043】

上記した孔内セパレータ層形成の2つのオプション（その場形成または電池の初期充電前の製造時のコーティング）を組み合わせることもできる。例えば、上記した方法のいずれか一つを用いて、最初の充電前に多孔質正極層を部分的に（好ましくは大部分を）被覆し、完全な孔内セパレータ層を電池作動中（主に初期の充電サイクル中）においてのみ形成する、コーティング方法を実施することができる。

【0044】

電池内に組み込む前に好適なコーティングを施すことによって、少なくとも多孔質正極層の外部表面を電子絶縁するというをしない場合には、負極基板と正極の活性物質を含む多孔質構造との境界において、電子伝導を防ぐ一方で電池充電中に負極において起こる電極反応に由来する活性金属の流れを可能とする手段を提供することが有用であり、このような手段で電子短絡が回避される。この目的には、特に以下の手段が好適である。

- － 電子絶縁かつリチウムイオン透過性の層による、負極基板のコーティング；
- － 電子絶縁かつリチウムイオン透過性の層による、多孔質正極層の外部表面のコーティング；および
- － 後の活性金属（特にリチウム）の浸透に干渉しない、非常に薄くて多孔質の電子絶縁層材料、例えばガラス繊維布の導入。

【0045】

以下、図に示す例示的態様を元に本発明を詳細に説明する。本明細書に示す技術的特徴はそれぞれ単独でまたは組み合わせて、本発明の好ましい実施形態をなす。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】本発明による電池の断面図を示す。

【図2】負極基板および多孔質正極層の概略図を示す。正極層の細孔には負極の活性金属が浸透している。

【図3】図2と同様の多孔質正極層の概略図を示す。正極層の細孔は、負極の活性金属を貯蔵するのに好適な材料を含んでいる。

【図4】本発明の実施例でサイクリック・ボルタンメトリーによって得られた測定結果を示す。

【図5】本発明による電池の測定データを示す。

【0047】

図1に示す電池2のハウジング1は、例えばステンレス鋼で形成され、それぞれ正極4と負極5とを有する複数の電池セル3を備えている。電極4、5は、一般的な電池工業技術で見られるように、電極リード線6、7を介して接触端子8、9に連結されている。電極4、5は、これも一般的にみられるように、他の2方向の長さと比較して短い厚みを有する層として形成される。図示のセルが並列する回路の代わりに、双極構造（直列回路）も可能であることは明らかである。

【0048】

図2に示す本発明による電池の電極配置の特徴の1つとして、負極の集電子を形成する電子伝導性基板12が、正極の活性物質を含む多孔質構造（多孔質正極層）13に直接隣接しており、電池充電中に沈着したリチウム（負極の活性金属）が層13の細孔14に浸透するようになっていることが挙げられる。負極の集電子12は多孔質正極層と比較してかなり薄い。この点あるいはその他の点においても、概略図は、縮尺比が忠実ではない。好ましくは多孔質正極層は、集電子12を形成する電子伝導性層の少なくとも10倍の厚みを有する。

【0049】

本発明によると、電極4、5は電池の別々の層（巨視的に別々の部分空間）として配置されておらず、正極の活性物質は同時に多孔質層の構成成分となっており、この構成成分は、電池充電中にリチウムが少なくとも部分的に金属状で細孔内に吸収され沈着するよう

に調整および配置されている。従来からなされている、(i) リチウム吸収に必要な容量を提供する電池部分と (ii) 正極活性物質を含む電池部分と、を両方とも別個の層形状とし、空間的に分離することは行われていない。電池は図に示す2つの機能層のみを、すなわち負極の電子伝導性基板12と多孔質正極層13とのみを含んでいる。

【0050】

図2は、負極集電子12近傍の多孔質正極層13の顕微鏡による断面拡大図を非常に簡略化した概略図を示す。図示の実施形態において、層13の構造形成粒子16は、正極4の活性物質17（例えば LiCoO_2 ）から構成される。構造形成粒子16は、結合剤19によって互いに結合している。結合材19の量は、構造形成粒子16が互いに接触する場所においてのみ結合材19が濃縮し、その他の場所では多孔質正極層13の細孔14の間に多数の通路が残る量である。層13の細孔14には、初期充電を行う前に電解液が充填される。電解液充填中に多孔質層の微細孔内にも電解液を確実に浸透させる手段は、公知である。好適な方法は、例えばWO2005/031908に記載がある。

10

【0051】

図2はさらに、負極の活性金属24、例えばリチウムが、電池充電中に集電子12の表面に沈着する場合、多孔質正極層13の細孔14内でどのように成長するかを示している。2つの電極の活性物質24、17の分離が必要であるが、多孔質正極層13の全内部表面、すなわち構造形成粒子16の表面を被覆する孔内セパレータ層25によって分離されている。

【0052】

20

上記したように、セル3を備える電池2の作製時に、必要とされる特性（電子伝導に対する絶縁性、イオン透過性、電池の残留成分に有害な影響を与えない特性）を備える被覆層で構造形成粒子の表面をコーティングすることによって、孔内セパレータ層を形成することができる。好適なコーティング材料としては、特にイオン伝導性ガラスが挙げられる。含まれる成分、例えば金属酸化物または金属硫酸塩については、様々な改変が可能である。この点については、特に固体電解質の研究の一部として実施される従来の科学研究を用いることができる。この種の研究結果は、例えばP. Hagenmuller, W. Van Gool編、Solid Electrolyte, Academic Press (1978)に記載があり、特にD. Ravaine 他、“Ionic Conductive Glasses” pp. 277-290が参照される。

【0053】

30

孔内セパレータ層がその場で形成される本発明の実施形態が、特に好ましい。この形成過程は、主に初期の充電サイクル中に起こる。孔内セパレータ層は、電池メーカーによって形成されてもよいし、あるいはユーザーの元で形成されてもよい。

【0054】

好ましくは多孔質正極層13を、負極5の基板12上に、間に空洞を存在させないように密着させて配置する。これにより電池充電中に金属状で沈着する活性金属24の蓄積が可能となる。そうした空洞が存在するとしても、多孔質正極層13の細孔より実質的に大きくないことが好ましい。

【0055】

本発明の電池構造では、正極内への活性金属の浸透によって、電池の充放電中に正極層の形状および構造が連続的に変化する。しかし本発明の範囲内では、電池の機能が阻害されるほどの影響がないことが判明している。

40

【0056】

図3に示すさらに好ましい実施形態によると、負極の活性金属の貯蔵に好適な材料23が、多孔質正極層13の細孔14内に位置している。このような材料を、以下「リチウム貯蔵材料」と称するが、本発明の一般性を限定するものではない。リチウムを吸収可能な様々な固体が、リチウム貯蔵材料として好適である。特にグラファイト、層間化合物、およびリチウムと合金を形成する金属が挙げられる。この種の材料が多孔質正極層13の細孔14内に存在することで、電極反応に由来する活性金属を吸収するのに必要とされる体積は僅かに増加し、従って最大エネルギー密度が低下するが、この特徴は特に伝導率を増

50

加させ電池の内部抵抗を低下させるには有利である。この構造を用いると、上記と同様にリチウムの一部は金属状態で貯蔵される。一般にこの割合は、完全に充電された電池に貯蔵されるリチウムの全量に対して少なくとも30、特に好ましくは少なくとも50%でなければならない。

【0057】

電子伝導性基板12は金属のみ、好ましくはニッケルのみで作られていても良い。単純なニッケルシートが好適であるが、他の金属構造体、特に穿孔した板状あるいは同様の形状が適当である。さらに別の実施形態によると、負極の電子伝導性基板12の少なくとも一部は、活性金属を貯蔵するのに好適な材料、すなわち特にリチウム貯蔵材料から形成されていてもよい。この種の実施形態において、電池充電中の電極反応に由来するリチウムの一部は、まず電子伝導性の負極基板に貯蔵される。この場合も上記と同様に、少なくとも充電中に層13の細孔内に活性金属が金属状態で沈着する。

10

【0058】

本発明の実施例で、多孔質正極層を有する幾何学的表面 1 cm^2 の実験電極を、以下のよう

ー 電極層の成分、すなわち94%コバルト酸リチウム、4%結合剤(PTFE)、および2%カーボンブラックを乾燥状態で混合した。

ー 混合物はイソプロパノールに吸収され、溶媒容量が約20~30重量%のペーストとなった。

ー ペーストを攪拌して均質化し、ニッケル発泡体製の集電子に貼り付けた。

20

ー 次いで、孔隙率35%となるまで乾燥工程と加圧工程を行い、370℃で1時間加熱して熱処理を行った。

【0059】

これらの実験電極を、作用電極としての機能を果たす実験電極、充電中にリチウムが付着したニッケルシート製の対極、参照電極としての機能を果たすリチウム金属で被覆されたニッケル電極を有する三電極電池に用いて、ボルタンメトリー実験を行った。電池中の電極の配置は、作用電極と対極とが、充電サイクルの開始前には電気的な接触が起きないようにして互いに密に隣接するように配置されている点で、この種の実験電池の一般的な配置とは異なる。この配置を用いることで、充電中に沈着する金属リチウムが作用電極に接触する。これは従来の充電可能な電池における内部短絡に相当し、例えばLiイオン電池系の場合には、安全面で深刻な状況にいたる。

30

【0060】

図4は、上記した実験装置と電解液としての $\text{LiAlCl}_4 \times 1.5\text{SO}_2$ と追加で3%LiFとを用いたボルタンメトリー試験の結果として、70サイクルまでのサイクル数 N_z に対してプロットしたサイクル効率 E_z を示す。なおサイクル効率は、充電に消費した電気的エネルギー(充電容量)に対する電池放電中に発生した電気的エネルギー(放電容量)のパーセントとして定義する。

【0061】

図4に示す結果は、初期サイクル中にサイクル効率が低下したことを示している。これは、これらのサイクル中に孔内セパレータ層が形成されることが原因と考えられる。この過程に必要とされる充電容量は、電池放電で利用できない。数サイクルの後(図では4サイクルの後)、97%を超えるサイクル効率が得られ、一定に保たれている。

40

【0062】

実施例2において、第2の種類の実験電極を用意した。コバルト酸リチウムを、1.5重量%アエロジルおよび1.5重量%粉末ホウケイ酸ガラスと混合した。物質を乾燥状態で混合し、水に吸収させた。加熱処理を500℃で25分間行った。これら実験電極で形成した三電極電池を用いて、実施例1と類似の試験を行ったところ、同様の結果が得られた。しかし、孔内セパレータ層のその場形成の程度が非常に低かったため、初期サイクル中のサイクル効率はあまり低下しなかった。

【0063】

50

実験の結果によると、常態のガラスはイオン伝導性である必要はない。イオン伝導性ガラスは、非イオン伝導性ガラス、特にホウケイ酸ガラスから、その場形成が可能であることが判明している。これは、まず正極のコバルト酸リチウムが水と反応して水酸化リチウムが形成されて、次に水の吸収により水酸化リチウムから酸化リチウムが形成されるという、反応順序によるものと考えられる。この酸化リチウムがガラスに取り込まれて、必要とするイオン伝導度が得られる。

【0064】

三電極電池を用いた実験の驚くべき結果を確認するために、実施例1で得た電極材料を用いて、本発明のシステムによる電池の完成品(Niシート) $\text{Li} / \text{LiAlCl}_4 \times 1.5 \text{SO}_2 / \text{LiCoO}_2$ を作製した。ニッケルシート12と多孔質正極層13との間に、厚さ60 μm の非常に薄くて粗い多孔質のガラス繊維布を設け、これによって、充電過程を開始する前に、集電子12と多孔質正極層13とを互いに絶縁した。この布は、集電子12の表面に沈着したリチウムの障害にはならない。従ってリチウムは、充電過程の開始直後、正極の活性物質17に全面的に接触する。

10

【0065】

図5は、これらの実験の結果を示す。電池から得られる容量(C_E)と公称容量(C_N)との比(%)、ならびに1ミリ秒後および5秒後の電池の内部抵抗 R_i を充電サイクル数に対してプロットした。プロットから、初期20サイクル内で公称容量の100%まで連続的に容量増加すること、抵抗値が実質的に一定であることが分かる。

20

【0066】

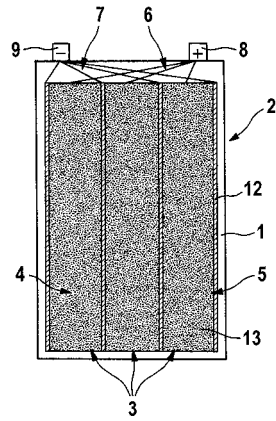
発明者の現在の知見によると、リチウムが LiCoO_2 に接触すると流れる短期的で非常に強力な局所電流により引き起こされる反応によって、上記で調べた電池系の孔内セパレータ層が形成される。次いでこれらが、電解液成分の反応、および／または電池内で起こる反応中に一般的に形成される副産物の反応を引き起こす。電解液成分は LiAlCl_4 と SO_2 である。副産物は、例えば充電中および過充電中に、例えば塩化リチウム(LiCl)、塩化アルミニウム(AlCl_3)、亜ジチオン酸リチウム($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$)および塩化スルフリル(SO_2Cl_2)の形態で形成されるものである。

【0067】

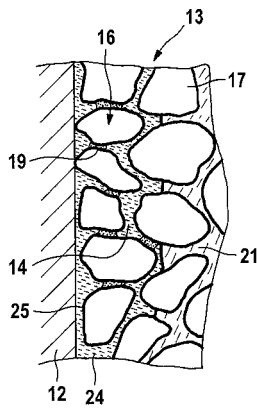
本発明を説明したが、本発明は上記で調べた系に限定されるものではない。本発明による構造はあらゆる電池系に好適に用いられるものではないが、本明細書に記載する説明に基づいて、本発明による構造を組み合わせた様々な系の適合性を調べて、好適な系を容易に特定することができる。 SO_2 ベースの電解液の他に、有機電解液等の他の電解液を用いて、必要とされる電子絶縁特性とイオン伝導率とを有する安定した被覆層を形成することが可能である。有機電解液と SO_2 ベースの電解液との混合物は、この観点から特に有利だと考えられる。

30

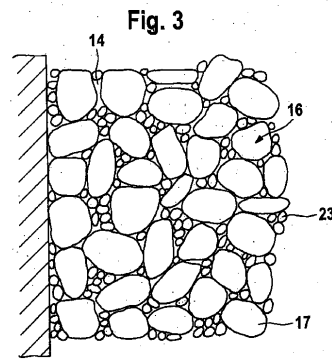
【図 1】



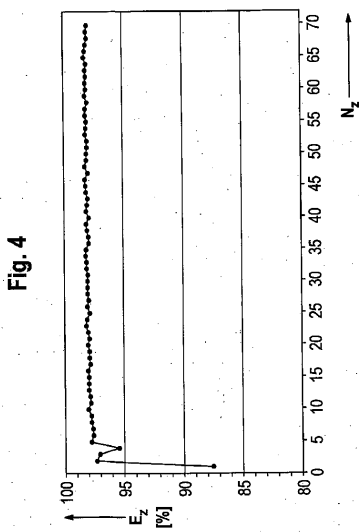
【図 2】



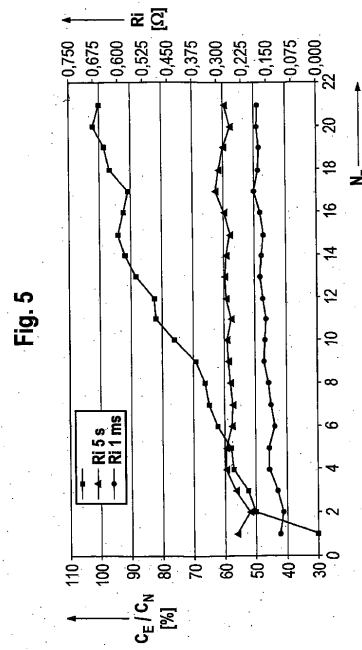
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/052

(72)発明者 ハンビッツァー, ギュンター
ドイツ連邦共和国 7 6 3 2 7 プフィンツタール ドゥアラッハー・ヴェーク 9 アー

審査官 森井 隆信

(56)参考文献 国際公開第2005/031908 (WO, A2)
特表2003-502830 (JP, A)
特表2005-515601 (JP, A)
特表2002-535819 (JP, A)
特表2007-506260 (JP, A)
特開昭60-230367 (JP, A)
特開2001-052758 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 10/0567
H 0 1 M 10/0568
H 0 1 M 10/058
H 0 1 M 10/052
H 0 1 M 10/36
H 0 1 M 10/38